

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-065561**

(43)Date of publication of application : **10.03.1989**

(51)Int.Cl.

G03G 13/08  
G03G 9/08  
G03G 9/10  
G03G 15/06  
// G03G 5/06

(21)Application number : **62-222482**

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : **04.09.1987**

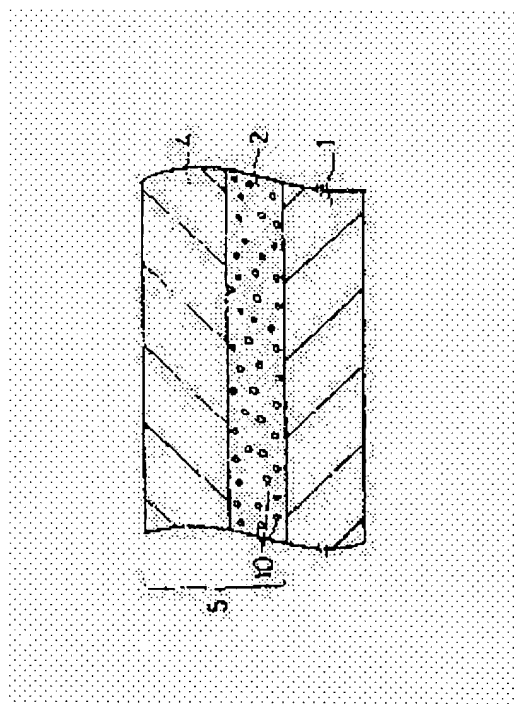
(72)Inventor : **SHIGETA KUNIO  
YOSHIZAWA HIDEO  
TAKEDA YUMIKA  
TAKEI YOSHIKI**

## (54) IMAGE FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve image quality by electrostatically charging a photosensitive body contg. a carrier transfer material in a carrier generating layer consisting of a phthalocyanine compd., then forming an electrostatic latent image thereon by irradiation of semiconductor laser light and impressing a DC bias voltage thereto, thereby executing the reversal development of the electrostatic latent image.

**CONSTITUTION:** The photosensitive body which contains the carrier generating material 10 consisting of the phthalocyanine compd. in the carrier generating layer 2, contains said material 10 at  $\leq 1/2$  the ratio to the content of a binder material, has  $\leq 1\mu\text{m}$  film thickness of the carrier generating layer 2 and contains the carrier transfer material in the carrier generating layer 2 is used. The electrostatic charge which is 500W900V in the absolute value of the electrostatic charge potential is applied to this photosensitive body and thereafter, the electrostatic latent image is formed thereon by the irradiation of the semiconductor laser light. A DC bias voltage having the absolute value lower



by 0W200V than the absolute value of the electrostatic charge potential is impressed to the photosensitive body to execute the reversal development of the electrostatic latent image. The image having the high image quality is thereby obtd.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭64-65561

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)3月10日
G 03 G 13/08		8807-2H	
9/08	3 2 1	7265-2H	
9/10		7265-2H	
15/06	1 0 1	6956-2H	
// G 03 G 5/06	3 7 0	7381-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全23頁)

⑭ 発明の名称 画像形成方法

⑰ 特 願 昭62-222482

⑱ 出 願 昭62(1987)9月4日

⑲ 発 明 者 重 田 邦 男 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 吉 沢 英 男 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 竹 田 裕 美 香 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 武 居 良 明 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 逢 坂 宏

## 明 細 書

## I. 発明の名称

画像形成方法

## II. 特許請求の範囲

1. キャリア発生物質及びバインダー物質を含有するキャリア発生層の上にキャリア輸送層を設けてなる感光体を使用する画像形成方法において、

- (a). 前記感光体として、前記キャリア発生層中の前記キャリア発生物質が少なくともフタロシアン化合物からなり、前記キャリア発生物質の前記バインダー物質に対する含有量比(キャリア発生物質/バインダー物質)が1/2以下であり、前記キャリア発生層の<sup>膜</sup>厚が1 μm以上であり、かつ前記キャリア発生層中にキャリア輸送物質も含有されている感光体を使用し、
- (b). この感光体に帯電電位の絶対値が500 V～900 Vである帯電を付与したのち、半導体レーザー光の照射によって静電潜像を形成し、次いで、前記帯電電位の絶対値よりも0～200 V低

い絶対値を有する直流バイアス電圧を印加して、前記静電潜像の反転現像を行なう

ことを特徴とする画像形成方法。

## III. 発明の詳細な説明

## 1. 産業上の利用分野

本発明は画像形成方法に関し、特に電子写真複写方法に関するものである。

## 2. 従来技術

カールソン方法の電子写真複写方法においては、感光体表面に帯電させた後、露光によって静電潜像を形成すると共に、その静電潜像をトナーによって現像し、次いでその可視像を紙等に転写、定着させる。同時に、感光体は付着トナーの除去や除電、表面の清浄化が施され、長期に亘って反復使用される。

従って、電子写真感光体としては、帯電特性および感度が良好で暗減衰が小さい等の電子写真特性は勿論であるが、加えて繰り返し使用での耐刷性、耐摩耗性、耐湿性等の物理的性質や、コロナ放電時に発生するオゾン、露光時の紫外線等への

耐性（耐環境性）においても良好であることが要求される。

従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性物質を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられている。

一方、種々の有機光導電性物質を電子写真感光体の感光層の材料として利用することが近年活発に開発、研究されている。

例えば特公昭50-10496号には、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノンを含む感光層を有する有機感光体について記載されている。しかしこの感光体は、感度及び耐久性において必ずしも満足できるものではない。このような欠点を改善するために、感光層において、電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に個別に分担させることにより、感度が高くて耐久性の大きい有機感光体を開発する試みがなされている。このようないわば機能分離型の電子写真感光体においては、各機能を発揮す

る物質を広い範囲のものから選択することができるので、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製することが可能である。そのため、感度が高く、耐久性の大きい有機感光体が得られることが期待されている。

第9図は、こうした有機光導電性物質を用いる機能分離型の電子写真感光体を示すものである。この電子写真感光体は、導電性基体1の上にキャリア発生層6、キャリア輸送層4を順次積層した構成とされており、負帯電用として使用されているものである。即ち、感光層8はキャリア発生層6とキャリア輸送層4から構成されている。キャリア発生層6はバインダー樹脂中にキャリア発生物質10を分散させたものであり、キャリア発生物質とバインダー樹脂との含有量比は通常2:1～1:1程度である。また、キャリア発生層6は薄層であって通常0.1～0.3μm程度の層厚（膜厚）に形成されている。なお、感光層8の層厚（膜厚）は、充分な受容電位を得るため等の理由から通常15～30μm程度とされている。

上述のような層構成を有する電子写真感光体においては、負帯電使用の場合に電子よりもホールの移動度が大きいことから、良好な特性を有するホール輸送性の光導電材料を使用でき、光感度等の面で有利である。

これに対し、電子輸送性の材料には優れた特性を持つものが殆どなく、あるいは発がん性を有するので使用に適さない。かかる理由より、上述のような感光体は負帯電用に使用されている。この場合、高感度を達成する上で、ホール輸送能の大きな材料を使用することが有利である。

しかしながら、上述のような感光体においては、第8図に示すように負帯電時に導電性基体又は下層側からのキャリア注入が生じ易く、このために表面電荷が徹底的にみても消失し、あるいは減少してしまう。こうした局所的なキャリア注入の生じる原因は定かではないが、導電性基体表面の欠陥や不均一あるいは電荷発生層の不均一等が原因として考えられる。

そして、こうした局所的なキャリア注入によっ

て以下の問題点が生じている。

即ち、最近、例えばデジタル処理を伴うプリンタ等において反転現象が多く採用されているが、反転現象法においては、露光部（表面電荷の消失した部分、VL）にトナー像が形成され、未露光部（表面電荷が保持されている部分、VB）には、トナー像が形成されない。

しかしながら、反転現象法において、上記した如くにして未露光部で基体あるいは下層からのキャリア注入等により表面電荷が徹底的に消失又は減少した場合には、その部分にトナーが現像され、いわゆるカブリ画像となる。このようなカブリは通常のカブリとは異なり、上述のように反転現象において感光体上の表面電荷が徹底的に消失、減少することにより発生する現象であり、「黒ボチ」と呼ばれている。こうした黒ボチは、白地にトナーが局所的に付着した状態であるから、黒地部分が白く抜ける場合と比べて非常に目立ち、画像の品質を著しく低下させるものであって、不適当な画像欠陥である。

なお、上記のような感光体を用いて、正規現像法で静電潜像を現像するときには、上記の表面電荷が消失し、減少した部分にはトナーが付着せず、現像されないために、いわゆる「白ボチ」と呼ばれる画像欠陥が生じることとなり、画像の品質低下を招くが、この場合には黒地の中の白ヌケであるので、目立ちにくい。

以上の問題を解決するためには、例えば次のような対策が考えられる。

即ち、第10図に示すように、キャリア発生層6と導電性基体1との間にブロッキング層7を設け、導電性基体1からのキャリア注入を阻止することが考えられる。しかし、この場合には、光照射時にもホール及び／又は電子の輸送がブロッキング層7によって抑制され、光感度の低下を招き、残留電位が上昇し、また露光部の電位の絶対値 $|V_L|$ が上昇し、繰り返し使用時の $|V_L|$ の安定性も損なわれる。

また、他の対策としては、第9図、第10図のキャリア輸送層4において、キャリア輸送物質（以

下、CTMと呼ぶことがある。）の含有量を減らし、あるいはCTMやバインダー樹脂の種類を変更することが考えられる。これらはいずれも、キャリア輸送層4のホール輸送能を低下せしめて感光体表面へのキャリア注入を抑制しようとするものであるが、この感光体では、上述した第10図の感光体と同様に、光感度の低下、残留電位の上昇、 $|V_L|$ の上昇、繰り返し使用時の $|V_L|$ 安定性の低下を招き、しかも温度特性の低下を生じ、低温においては特に $|V_L|$ の上昇等、感光体特性が大きく悪化する。

以上のように、従来黒ボチ等の画像欠陥を解消し、かつ良好な感光体特性を有する感光体は知られておらず、かかる互いに相反する課題の技術的解決が望まれていたのである。

また、近年、電子写真複写方法において、安価、小型で直接変調できる等の特徴を有する半導体レーザー光源が用いられている。現在、半導体レーザーとして広範に用いられているガリウム－アルミニウム－ヒ素（Ga－Al－As）系発光素子

は、発振波長が750 nm程度以上である。このような長波長光に高感度の電子写真感光体を得るために、従来数多くの検討がなされてきた。例えば、可視光領域に高感度を有するセレン、硫化カドミウム等の感光材料に、新たに長波長化するための増感剤を添加する方法が考えられたが、セレン、硫化カドミウムは温度、湿度等に対する耐環境性が十分でなく、毒性もあって、実用化には問題がある。また、多数知られている有機系光導電材料も、その感度が通常700 nm以下の可視光領域に限定され、これより長波長域に十分な感度を有する材料は少ないため、高信頼性の期待される半導体レーザー光源を用いるレーザープリンタに用いることは困難であった。

更に、例えば第9図に示すような感光体を使用し、半導体レーザー光を照射して画像形成を行った場合、ベタ画像において、モアレと呼ばれる干渉縞状の濃度ムラを生じていた。このため、モアレを解消できる画像形成方法が要望されていた。

## ハ．発明の目的

本発明の目的は、黒ボチの生じ易い反転現像法において、黒ボチ等の画像欠陥を著しく減少せしめ、良好な感度特性、残留電位特性、繰り返し使用時の電位安定性、温度特性を得ることができ、しかも上述の干渉縞状の濃度ムラを防止して均一な画像を得られるような画像形成方法を提供することである。

## ニ．発明の構成及びその作用効果

本発明は、キャリア発生物質及びバインダー物質を含有するキャリア発生層の上にキャリア輸送層を設けてなる感光体を使用する画像形成方法において、

(a)．前記感光体として、前記キャリア発生層中の前記キャリア発生物質が少なくともフタロシアニン化合物からなり、前記キャリア発生物質の前記バインダー物質に対する含有量比（キャリア発生物質／バインダー物質）が1/2以下であり、前記キャリア発生層の<sup>膜</sup>厚が1 μm以上であり、かつ前記キャリア発生層中にキャリ

ア輸送物質も含有されている感光体を使用し、  
 (b)、この感光体に帯電電位の絶対値が500 V～  
 900 Vである帯電を付与したのち、半導体レー  
 ザー光の照射によって静電潜像を形成し、次い  
 で、前記帯電電位の絶対値よりも0～200 V低  
 い絶対値を有する直流バイアス電圧を印加して、  
 前記静電潜像の反転現像を行なう

ことを特徴とする画像形成方法に係るものである。

本発明で使用する感光体において、キャリア発  
 生物質のバインダー物質に対する含有量比(重量  
 比)が1/2以下であり、かつキャリア発生層の  
 膜厚が1 μm以上であることが極めて重要である。

即ち、従来は、キャリア発生物質のバインダー  
 物質に対する含有量比は通常2/1～1/1程度  
 と大きく、またキャリア発生層の膜厚は通常0.1  
 ～0.3 μm程度と小さくされていた。これに対し、  
 本発明ではキャリア発生物質の含有量比が1/2  
 以下とかなり小さく、しかもキャリア発生層の膜  
 厚は1 μm以上とかなり大きいという点に顕著な  
 特徴を有する。

うと、キャリア発生層は光照射時にキャリアを発  
 生させてキャリア輸送層へと注入するという機能  
 を果たすべきものであり、従って局所的なキャ  
 リア注入に対する障壁として機能し得ないのは当然  
 なのである。

これに対し、本発明の感光体においては、キャ  
 リア発生層中のバインダー物質の含有量比が非常  
 に大きく、従来技術のようにバインダー物質が低  
 濃度に含有されている構成とは明らかに異なっ  
 ている。即ち、キャリア発生層は、局所的なキャ  
 リア注入が生じようとしても、バインダー物質の濃  
 度が高いためにキャリア注入に対する障壁として  
 有効に機能するのである。

しかも、キャリア発生層の膜厚も1 μm以上と  
 大きいので、注入されようとするキャリアは容易  
 にキャリア発生層を通過することができず、これ  
 によって局所的なキャリア注入は十二分に阻止さ  
 れるのである。

また、キャリア発生層において、キャリア発生  
 物質のバインダー物質に対する含有量比を1/2

かかる独特の構成を感光体に採用することによ  
 り、本発明においては、導電性基体側からの局所  
 的なキャリア注入による表面電荷の消失、減少を  
 阻止することができる。従って、反転現像を行っ  
 た場合に画像上に黒ボチが生ずることはなく、画  
 像欠陥のない高品質の画像を得るという顕著な作  
 用効果を奏することができる。

基体側からの局所的なキャリア注入を防止でき  
 る理由は明らかではないが、次のように考えられ  
 る。

即ち、第9図に示したような従来の感光体にお  
 いては、基体1側から注入されるキャリア(ホー  
 ル)はキャリア発生層6中を容易に通過し、ホー  
 ル輸送性の高いキャリア輸送層4を介して感光体  
 表面にまで至るのである。言い換えると、キャ  
 リア発生層6は局所的なキャリア注入に対する障壁  
 としては機能しないのである。

これは、前述したようにキャリア発生層6が薄  
 いこと、キャリア発生層中のバインダー物質の濃  
 度が低いこと等の理由によると思われる。逆に言

以下とし、キャリア発生層の膜厚を従来と同様と  
 した場合、光照射時に発生する光キャリアが少な  
 く、光感度が不足することとなる。しかし、本発  
 明においては、キャリア発生層の膜厚を1 μm以  
 上と厚くしてあるので、キャリア発生物質の含有  
 量を全体として高く保持でき、光感度が不足す  
 ることはない。

また、本発明において、キャリア発生層中にキ  
 ャリア輸送物質をも含有せしめたことも重要であ  
 る。

即ち、仮にキャリア発生物質及びバインダー物  
 質のみでキャリア発生層を構成した場合には、キ  
 ャリア発生層の膜厚を大きくするに従い、キャ  
 リアのキャリア発生層中の輸送距離が大きくなり、  
 結果としてキャリア輸送能が低下する。また、同  
 様にキャリア発生層中のバインダー物質の含有量  
 を増やすと、キャリア輸送能は低下する。

これに対し、本発明においては、キャリア発生  
 層中にキャリア輸送物質をも含有せしめているの  
 で、キャリア発生層の膜厚を大きくし、バインダ

一物質の濃度を高めても、キャリア発生層内で発生した光キャリアの輸送能は低下することなくむしろ向上する。従って常に良好な感度特性、 $|V_L|$ 特性、残留電位特性、繰り返し使用時の感度特性及び電位安定性を享受することができる。ここで、キャリア輸送物質はキャリア発生層の形成時に添加することができるが、添加するのではなくてキャリア輸送層からキャリア発生層へと拡散したものであってもよい。

更に、上記構成の感光体を採用することにより、前述のモアレ（干渉縞状の濃度ムラ）を防止し、濃度の均一な画像を形成することができる点が重要である。

即ち、画像上に干渉縞状の濃度ムラが生ずる原因は明らかではないが、一応次のように考えられる。

第11図で示すように、第9図の感光体表面に半導体レーザー光16が照射された場合、入射光16の一部はキャリア輸送層4の表面4aで反射されて反射光17となり、一部は感光層8内に入射し基体

で見えない。

これに対し、本発明に使用する感光体によれば、上記の問題を解決しうる。即ち、キャリア発生層の層厚が $1\mu\text{m}$ 以上であるので、感光層内に入射された半導体レーザー光はその殆んどがキャリア発生層を往復している間に吸収され、再び感光層表面に戻ってくるまでの間に大きく減衰する。このため、干渉による反射光の強度の場所ムラは著るしく少なくなる。また、キャリア発生層自体が厚くなるため、層厚の場所ムラによってキャリア発生層における吸収光量に変化を受ける割合が少なくなる。

以上の理由により、本発明によれば、干渉縞状の濃度ムラを防止できるのである。

なお、第11図に示すようにキャリア発生層の層厚を $d_{cgM}$ とし、半導体レーザー光に対するキャリア発生層の吸収係数を $\epsilon$ とすると、Beerの法則により、

$$\phi = \phi_{to} e^{-\epsilon \times d_{cgM}} \dots (I)$$

の関係が成立する。

表面1aで反射されて射出光18として射出される。このとき、感光層の屈折率を $n$ 、厚さ $d$ 、半導体レーザー光の波長を $\lambda$ とし、レーザー光16の入射が感光層8に垂直に行われるとすると光17と光18との間に $(2nd - \lambda/2)$ の光学的路程差が生ずる。半導体レーザー光はコヒーレントであるため、光17と18との間に干渉が生じ、 $nd$ が $\lambda/2$ の整数倍のときは反射光の強度が極大、すなわちキャリア輸送層4の内部へ入っていく光の強度が極小（エネルギー保存則による）、 $nd$ が $\lambda/4$ の整数倍のときは反射光が極小、すなわち内部へ入っていく光が極大となる。ところで、 $d$ には製造上 $1\mu\text{m}$ 程度の場所ムラが避けられない。レーザー光は単色性がよく、コヒーレントなため、 $d$ の場所ムラに対応して前記の干渉条件が変化し、キャリア発生層6でのレーザー光の吸収量の場所ムラが生じ、それがベタ画像の濃度の干渉縞状のムラとなって現われると考えられる。なお通常の複写機では、光源が単色光でないため、波長によって干渉縞状の濃度ムラの幅が変わり、平均化され

ただし、 $\phi_{to}$ は光の入射直後の強度、 $\phi$ はキャリア発生層から射出するときの強度である。

本発明に使用する感光体においては、上記式(I)中、 $d_{cgM}$ が大きいため既述した効果を奏しうるわけである。

更に、本発明に使用する感光体において、キャリア発生層中にフタロシアニン化合物を含有せしめている点が重要である。これにより、感光体の繰返し使用時の電位安定性が良くなり、メモリー現象も少なく、残留電位も少なく、かつ安定となる。しかも、このフタロシアニン化合物は長波長域に高感度を有することから、半導体レーザーを光源とする反転現像による画像形成方法にマッチングした高性能の感光体を提供できる。

即ち、上記フタロシアニン化合物が半導体レーザーに高感度を有するので、キャリア発生物質のバインダー物質に対する含有量比を $1/2$ 以下としても、キャリア発生層の層厚を大きくしたことと相まって、光感度を高く保持できる。

また、同じ理由により、前記(I)式において、

キャリア発生層の吸収係数 $\kappa$ を大きくすることができ、従ってキャリア発生層の層厚 $d_{CGM}$ を $1\mu m$ 以上と大きくしたと相まって、 $\phi$ の値を小さくすることができ、従って半導体レーザー光全体の透過率を一層低下させ、干渉縞状の濃度ムラを更に生じ難くさせることができると考えられる。

更に、本発明において注目すべきことは、上記したことに加えて、既述した $|V_H|$ で表わされる帯電電位の絶対値を $|V_H| = 500V \sim 900V$ と特定範囲に限定したことである。即ち、 $|V_H| < 500V$ では、必要とされる電界強度を得ることが困難であり、 $|V_H| > 900V$ とするとこのためには感光層の膜厚が大きくなり、これによって感度が低下し、好ましくない。また、本発明では $|V_H|$ と $|V_{DC}|$ （直流バイアス電圧の絶対値）との差である $|V_H| - |V_{DC}|$ を $0 \sim 200V$ と特定していることも重要である。即ち、 $|V_H| - |V_{DC}| < 0V$ の場合には、カブリが発生してしまい、また $|V_H| - |V_{DC}| > 200V$ の場合は、キャリア

付着（二成分現像剤のとき）や逆極性トナーの付着（両極性一成分現像剤のとき）が生じてしまうのである。

従って、本発明に基いて、 $|V_H| = 500 \sim 900V$ （望ましくは $550 \sim 700V$ ）とすべきであり、かつ $|V_H| - |V_{DC}| = 0 \sim 200V$ （望ましくは $50 \sim 150V$ ）とすべきであり、これらの条件で反転現像を行なうことが高感度を保持しながら、高画質で黒ボチのない良好な画像を得るための必須不可欠な条件である。

しかも、反転現像法によるものであるから、特に、プリンタに適用した場合等においては、文字部（黒地部）が白地部よりも面積が小（即ち、露光面積が小）であり、正規現像法による場合に比べて感光体の劣化防止等の面で有利である。

以上述べたように、本発明によれば、キャリア発生層自体に局所的なキャリア注入に対する障壁としての機能を付与することができ、しかもキャリア発生層において良好な光キャリア発生能、輸送能を保持しうる。また、感光体の特異な構成、

特別のキャリア発生物質の採用等の相乗効果により、高感度を保持しつつ、モアレ（干渉縞状の濃度ムラ）を防止しうる。従って、黒ボチ、モアレの生じ易い半導体レーザー光を用いた反転現像法による画像形成方法においてなおかつ、これらの画像欠陥を著しく減少せしめて高品質の画像を安定して提供することができ、かつ良好な感度特性、残留電位特性、繰り返し使用時の感度特性及び電位安定性を保持でき、しかも温度特性が劣化するようなこともない。即ち、黒ボチ、モアレという画像欠陥を共に著しく減少せしめ、かつ良好な感光体特性を保持するという互いに相反する課題が技術的に解決されたのである。

キャリア発生層において一般的には、粒状のキャリア発生物質とキャリア輸送物質とがバインダー物質で結着されている。即ち、層中に顔料の形で分散されている。

キャリア発生層に含有される上記のキャリア輸送物質は、イオン化ポテンシャルが上記フタロシアニン化合物と適合（マッチング）しているもの

が好ましい。これにより、上述の作用効果をより良好に奏しうると考えられる。また、上記キャリア輸送物質は、バインダー物質との相溶性に優れたものが好ましい。

これにより、バインダー物質に対する量を多くしても濁り及び不透明化を生ずることがないので、バインダー物質との混合割合を非常に広くとることができ、また、相溶性がすぐれていることから電荷発生層が均一、かつ安定であり、結果的に感度、帯電特性がより良好となり、更に高感度で鮮明な画像を形成できる感光体をうることができる。更に、特に反復転写式電子写真に用いたとき、疲労劣化を生ずることがないという作用効果を奏することができる。

本発明に使用する感光体、例えば電子写真感光体の構成は、種々の形態をとり得る。

第1図～第2図に一般的な構成を例示する。

第1図の感光体においては、導電性基体1上に本発明に基づくキャリア発生層2が設けられ、この上にキャリア輸送層4が設けられており、キャ



リア発生層2及びキャリア輸送層4によって感光層5が構成されている。キャリア発生層2内にはキャリア発生物質10及びキャリア輸送物質(これはバインダー樹脂と相溶)が含有されている。

第2図の感光体においては、導電性基体1と感光層5との間に、中間層若しくは下引き層3が設けられており、主に接着層等としての機能が与えられている。層3の膜厚は $0.03 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内とするのが好ましい。

第1図、第2図のような感光体において、キャリア発生層とキャリア輸送層との間に、ブロッキング機能等を付与された中間層を設けても良い。また、耐刷性向上等のため感光体表面に保護層(保護膜)を形成しても良く、例えば合成樹脂被膜をコーティングして良い。

キャリア発生層において、キャリア発生物質のバインダー物質に対する含有量比は $1/2$ 以下とすべきであるが、 $1/3 \sim 1/20$ とするのが好ましく、 $1/4 \sim 1/10$ とすると更に好ましい。キャリア発生物質の含有量比が上記範囲より大きい

が好ましく、膜厚が $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、繰り返し使用時にキャリア輸送層表面が現像及びクリーニング等の使用態様により機械的ダメージを受け、層の一部が削れたり、画像上には黒スジとなって表われてしまうことがある。

感光層全体の膜厚は $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内とするのが好ましく、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内とすると更に好ましい。この膜厚が上記範囲よりも小さいと、薄いために帯電電位が小さくなり、耐刷性も低下する傾向がある。また、膜厚が上記範囲よりも大きいと、かえって残留電位は上昇する上に、上記したキャリア発生層が厚すぎる場合と同様の現象が発生して、十分な輸送能が得がなくなる傾向が現れ、このため繰り返し使用時には残留電位の上昇が起こり易くなる。

キャリア発生層中のキャリア輸送物質の含有量は、バインダー物質、100重量部に対し $1 \sim 100$ 重量部とするのが好ましく、 $5 \sim 50$ 重量部とすると更に好ましい。キャリア輸送物質の含有量が上記範囲よりも大きいと膜強度が小さくなる傾向が

と、黒ボチ等が著しく現れるか或いは現れ易くなる。但し、キャリア発生物質の割合があまり小さいと、却って光感度等が低下してしまう。

キャリア発生層の膜厚は $1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $2 \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内とすることがより好ましい。膜厚が上記範囲より小さいと、キャリア注入を阻止できないか或いは阻止し難くなる。但し、膜厚があまり大きいと、光キャリアは長い距離を移動しなければならず、一般に十分な輸送能は得がなくなる傾向があり、従って、繰り返し使用時には残留電位の上昇が起こり易くなる。キャリア発生層の膜厚は、感光層全体の膜厚の $3/4$ 以下であることが好ましく、この膜厚比が上記範囲より大きいと帯電電位が低下する傾向がある。

キャリア発生層とキャリア輸送層との膜厚比は(キャリア発生層の膜厚:キャリア輸送層の膜厚) $= (1:20) \sim (1:1)$ の範囲内とするのが好ましい。

キャリア輸送層の膜厚は $2 \mu\text{m}$ 以上であること

あり、含有量が上記範囲よりも小さいとCGL中のキャリア移動度が低下し、残留電位の上昇や光感度の低下が起こり易く、画像不良が生じ易くなる傾向がある。

キャリア発生層における上記キャリア発生物質と上記キャリア輸送物質との含有量比は、両物質のそれぞれの機能を有効に発揮させる上で、重量比で(キャリア発生物質:キャリア輸送物質) $= (1:100) \sim (5:1)$ とするのが好ましく、 $(1:10) \sim (1:1)$ とすると更に好ましい。

粒状のキャリア発生物質を分散せしめて感光層を形成する場合においては、当該キャリア発生物質は $5 \mu\text{m}$ 以下 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の平均粒径の粉粒体とされるのが好ましい。すなわち、粒径が余り大きいと層中への分散が悪くなり易く、また、粒径があまり小さいと却って凝集し易く、層の抵抗が上昇したり、結晶欠陥が増えて感度及び繰り返し特性が低下したり、帯電能も小さくなる傾向があり、また微細化する上で限界がある。

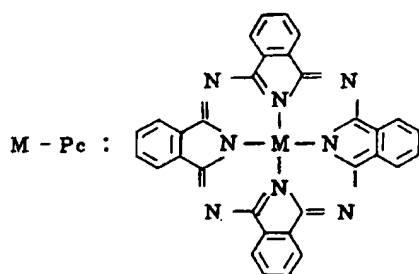
上記フタロシアニン (Pc) 化合物は以下のよ  
うなものである。

すなわち、有機系光導電材料の一つであるフタ  
ロシアニン系化合物は、他のものに比べ感光域が  
長波長域に拡大していることが知られている。そ  
して $\alpha$ 型のフタロシアニン化合物が結晶形の安定  
な $\beta$ 型のフタロシアニン化合物に変わる過程で各  
種結晶形のフタロシアニン化合物が見出されてい  
る。これらの光導電性を示すフタロシアニン系化  
合物としては、例えば特公昭49-4338号公報  
記載のX型無金属フタロシアニン化合物及び特開  
昭58-182639号公報、特開昭60-19151号  
公報に記載されている $\tau$ 、 $\tau'$ 、 $\eta$ 、 $\eta'$ 型無金属  
フタロシアニン化合物が挙げられる。

(以下余白、次頁に続く)

表-1. LD用フタロシアニン

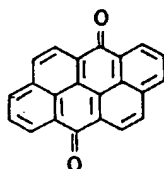
No	M-Pc	文献・特許
1	X型 $H_2$ -Pc	Xerox:USP 3,816,118 J. Chem. Phys., <u>55</u> , 3178(1971)
2	$\tau$ 型 $H_2$ -Pc	日立, 東洋インキ:特開昭58-182639 電子写真学会誌 <u>24</u> , 18 (1985)
3	$\epsilon$ 型 Cu-Pc	東洋インキ: 特公昭52-1662 キャノン: 特開昭58-100134
4	VO-Pc	Xerox:Appl. Phys. Lett., <u>38</u> , 445(1981)
5	AlCl-PcCl	NTT: Appl. Phys. Lett., <u>40</u> , 279 (1982)
6	$\beta$ 型 InCl-Pc	Kodak:特開昭59-155851
7	InCl-PcCl	沖電気: 特開昭59-44054 信学技報 CPM83-51 (1983)
8	TiO-Pc	NTT: 信学技報 CPM83-52 (1983)
9	$\alpha$ 型 TiO-Pc	大日本インキ: 電子写真学会シンポジウム 「電子写真用有機感光体の現状」 予稿集 20 (1985)
10	GeCl <sub>4</sub> -Pc	小西六写真: 特開昭59-215655
11	GaCl-Pc	沖電気: 特開昭59-44053
12	Mg-Pc	大日本インキ: 日化, 393 (1986)



本発明においては、前述したフタロシアニン化合物と共に、他のキャリア発生物質の一種又は二種以上を併用することも可能である。併用できるキャリア発生物質としては、例えばアントラキノ顔料、ベリレン顔料、多環キノロン顔料、スクアリック酸メチン顔料等が挙げられる。

例えば、次の一般式〔I〕群の多環キノロン顔料もキャリア発生物質として併用できる。

一般式〔I〕：



(X')<sub>p</sub>

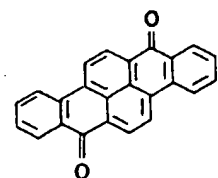
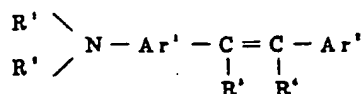
リル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノステルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ステルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等から選ばれた一種又は二種以上を挙げることができる。

また、単体で両極性の輸送能力を有するキャリア輸送物質として各種顔料がある。

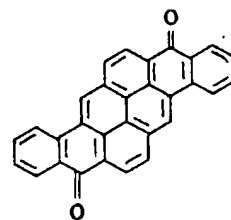
また、キャリア発生層とキャリア輸送層とで互いに相異なるキャリア輸送物質を使用することもできる。

キャリア輸送物質としての次の一般式〔II〕又は〔III〕のステリル化合物が使用可能である。

一般式〔II〕：



(X')<sub>p</sub>



(X')<sub>q</sub>

(但、この一般式中、X' はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基又はカルボキシル基を表し、pは0～4の整数、qは0～6の整数を表す。)

本発明で利用できるキャリア輸送物質としては、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、ステ

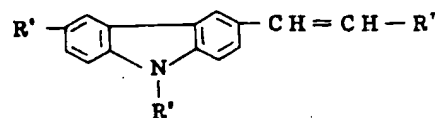
(但、この一般式中、

R', R' : 置換若しくは未置換のアルキル基、アリール基を表わし、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基を用いる。

Ar', Ar' : 置換若しくは未置換のアリール基を表わし、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基を用いる。

R', R' : 置換若しくは未置換のアリール基、水素原子を表わし、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基を用いる。)

一般式〔III〕：



(但、この一般式中、

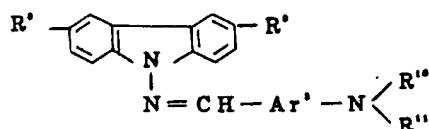
$R'$  : 置換若しくは未置換のアリール基、

$R''$  : 水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、水酸基、

$R'''$  : 置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換の複素環基を表す。)

また、キャリア輸送物質として次の一般式 [IV]、[V]、[Va]、[Vb] 又は [VI] のヒドラゾン化合物も使用可能である。

一般式 [IV] :



(但、この一般式中、

$R'$  及び  $R''$  : それぞれ水素原子又はハロゲン原子、

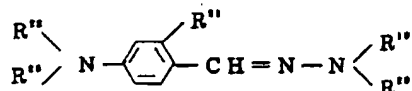
(但、この一般式中、

$R'''$  : メチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基又は2-クロルエチル基、

$R'''$  : メチル基、エチル基、ベンジル基又はフェニル基、

$R'''$  : メチル基、エチル基、ベンジル基又はフェニル基を示す。

一般式 [Vb] :

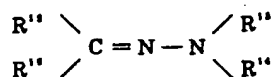


(但、この一般式中、 $R'''$  は置換若しくは未置換のナフチル基； $R'''$  は置換若しくは未置換のアルキル基、アラルキル基又はアリール基； $R'''$  は水素原子、アルキル基又はアルコキシ基； $R'''$  及び  $R'''$  は置換若しくは未置換のアルキル基、アラルキル基又はアリール基からなる互いに同一の若しくは異なる基を示す。)

$R'''$  及び  $R'''$  : それぞれ置換若しくは未置換のアリール基、

$Ar'$  : 置換若しくは未置換のアリーレン基を表す。)

一般式 [V] :

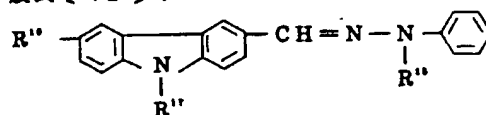


(但、この一般式中、

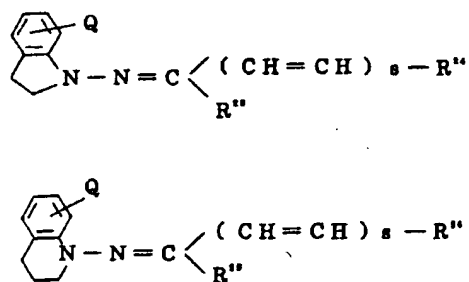
$R'''$  : 置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のカルバゾリル基、又は置換若しくは未置換の複素環基を表し、

$R'''$ 、 $R'''$  及び  $R'''$  : 水素原子、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。)

一般式 [Va] :



一般式 [VI] :



(但、この一般式中、

$R'''$  : 置換若しくは未置換のアリール基又は置換若しくは未置換の複素環基、

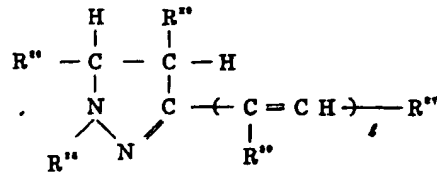
$R'''$  : 水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のアリール基、

$Q$  : 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アミノ基、アルコキシ基又はシアノ基、

$s$  : 0 又は 1 の整数を表す。)

また、キャリア輸送物質として、次の一般式〔VII〕のピラゾリン化合物も使用可能である。

一般式〔VII〕：



〔但、この一般式中、

$i$  : 0 又は 1、

$\text{R}''$  及び  $\text{R}''$  : 置換若しくは未置換のアリール基、

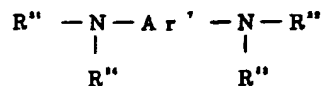
$\text{R}''$  : 置換若しくは未置換のアリール基  
若しくは複素環基、

$\text{R}''$  及び  $\text{R}''$  : 水素原子、炭素原子数 1~4 のアルキル基、又は置換若しくは未置換のアリール基若しくはアラルキル基〔但、 $\text{R}''$  及び  $\text{R}''$  は共に水素原子であることはなく、また前記  $i$  が 0 のときは  $\text{R}''$  は水素原子ではない。〕〕

基としてアシル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基を用いる。)

更に、次の一般式〔IX〕の化合物もキャリア輸送物質として使用できる。

一般式〔IX〕：



〔但、この一般式中、

$\text{Ar}'$  : 置換又は未置換のアリーレン基を表し、

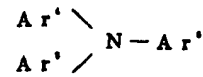
$\text{R}''$  ,  $\text{R}''$  ,  $\text{R}''$  及び  $\text{R}''$

: 置換若しくは未置換のアルキル基、  
置換若しくは未置換のアリール基、  
又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。)

更に、次の一般式〔X〕の化合物もキャリア輸送物質として使用できる。

更に、次の一般式〔VIII〕のアミン誘導体もキャリア輸送物質として使用できる。

一般式〔VIII〕：

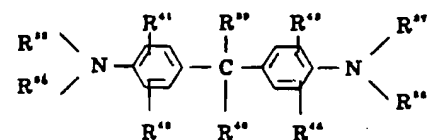


〔但、この一般式中、

$\text{Ar}'$  ,  $\text{Ar}'$  : 置換若しくは未置換のフェニル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アルコキシ基を用いる。

$\text{Ar}'$  : 置換若しくは未置換のフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、複素環基を表し、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アリールオキシ基、アリール基、アミノ基、ニトロ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ナフチル基、アンスリル基及び置換アミノ基を用いる。但、置換アミノ基の置換

一般式〔X〕：



〔但、この一般式中、 $\text{R}''$  、 $\text{R}''$  、 $\text{R}''$  及び

$\text{R}''$  は、それぞれ水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ベンジル基又はアラルキル基、

$\text{R}''$  及び  $\text{R}''$  は、それぞれ水素原子、置換若しくは未置換の炭素原子数 1~40 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基〔但、 $\text{R}''$  と  $\text{R}''$  とが共同して炭素原子数 3~10 の飽和若しくは不飽和の炭化水素環を形成してもよい。〕

$\text{R}''$  、 $\text{R}''$  、 $\text{R}''$  及び  $\text{R}''$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換

若しくは未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基である。]

キャリア発生層、キャリア輸送層、下引き層、中間層等の形成にバインダー樹脂を用いる場合に、このバインダー樹脂としては任意のものを用いることができるが、特に疎水性でかつ誘電率が高い電気絶縁性のフィルム形成能を有する高分子重合体が好ましい。こうした重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

即ち、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリヒドロキシステレン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリステレン、フェノールホルムアルデヒド樹脂等の付

又は熱により硬化する樹脂を用いてもよく、かかる光又は熱により硬化する樹脂としては、例えば熱硬化性アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、光硬化性桂皮酸樹脂等又はこれらの共重合若しくは縮合樹脂があり、その他電子写真材料に供される光又は熱硬化性樹脂の全てが利用される。又前記保護層中には加工性及び物性の改良（亀裂防止、柔軟性付与等）を目的として必要により熱可塑性樹脂を50重量%未満含有せしめることができる。かかる熱可塑性樹脂としては、例えばポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、又はこれらの共重合樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体、その他電子写真材料に供される熱可塑性樹脂の全てが利用される。

加重合型樹脂、重付加重樹脂、重縮合型樹脂並びにこれらの繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合性樹脂等の絶縁性樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール等、更にはN-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体を挙げることができる。

上記のバインダーは、単独であるいは二種以上の混合物として用いることができる。

また、接着層等として機能する下引き層には、上記バインダー樹脂以外にも、例えばポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、N-アルコキシメチル化ナイロン、澱粉等が用いられる。

必要に応じて設けられる保護層のバインダーとしては、体積抵抗  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、好ましくは  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以上、より好ましくは  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の透明樹脂が用いられる。又前記バインダーは光

キャリア発生層は、次のような方法によって設けることができる。

- (イ) キャリア発生物質等を適当な溶剤に溶解した溶液あるいはこれにバインダーを加えて混合溶解した溶液を塗布する方法。
- (ロ) キャリア発生物質等をボールミル、ホモミキサー、サンドミル、超音波分散機、アトライタ等によって分散媒中で微細粒子とし、バインダーを加えて混合分散して得られる分散液を塗布する方法。

これらの方法において超音波の作用下に粒子を分散させると、均一分散が可能になる。

また、キャリア輸送層は、既述のキャリア輸送物質を単独であるいは既述したバインダー樹脂と共に溶解、分散せしめたものを塗布、乾燥して形成することができる。

この場合、キャリア発生層中にキャリア輸送物質を含有せしめるには、上記(イ)の溶液、(ロ)の分散液中に予めキャリア輸送物質を溶解又は分散せしめる方法、即ちキャリア発生層中にキャリ

ア輸送物質を添加する方法がある。この場合は、キャリア輸送物質の添加量をバインダー100重量部に対して1～100重量部の範囲内とするのが好ましい。また、キャリア輸送物質を含有する溶液をキャリア発生層上に塗布し、キャリア発生層を膨潤あるいは一部溶解せしめてキャリア輸送物質を発生層内に拡散せしめる方法がある。この方法を採用した場合は、上述のようにキャリア発生層中にキャリア輸送物質を添加しておく必要はないが、上述の二方式を同時に行うことも差し支えない。

層の形成に使用される溶剤あるいは分散媒としては、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパ

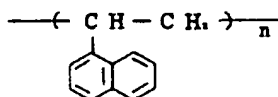
ノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

上記感光層、下引き層、中間層、保護層等は、例えばブレード塗布、ディップ塗布、スプレー塗布、ロール塗布、スパイラル塗布等により設けることができる。例えばブレード塗布は、数 $\mu$ mの層を設けるのに適している。

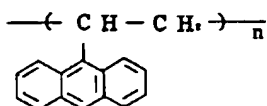
なお、感光層において、上記のキャリア輸送物質と共に、側鎖に縮合芳香環又は複素環を有する高分子有機半導体を使用すれば、この高分子有機半導体が紫外光吸収によって光キャリアを生成する性質を有して、光増感に効果的に寄与し、このため、放電曲線の掘切れが良くなり、特に低電界領域での感度が向上する場合がある。また、上記高分子有機半導体は紫外光領域の吸光度が高く、大部分の紫外光を吸収し、紫外光に対して一種のフィルター効果を有するので、前記キャリア輸送物質の劣化を防止する作用があり、感光層の紫外光安定性、耐久性を向上させることができる場合もある。

上記のような高分子有機半導体としては、例えば次に例示するものを挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

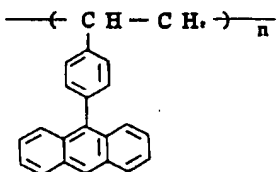
(XI-1)



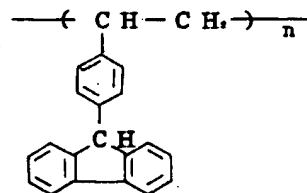
(XI-2)



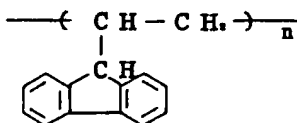
(XI-3)



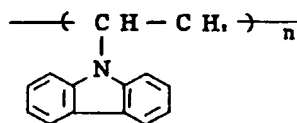
(XI-4)



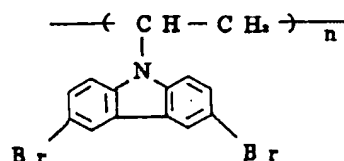
(XI-5)



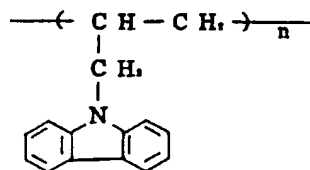
(XI-6)



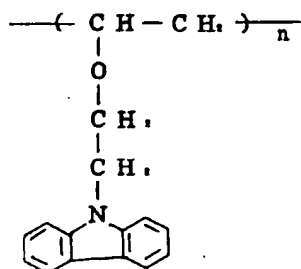
(XI-7)



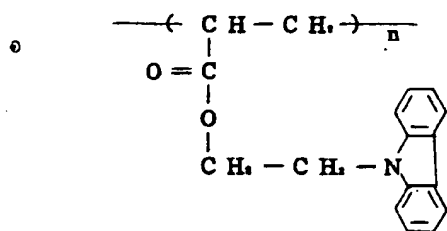
(XI-8)



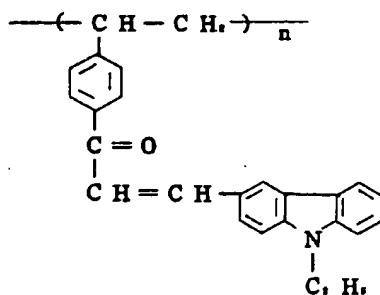
(XI-9)



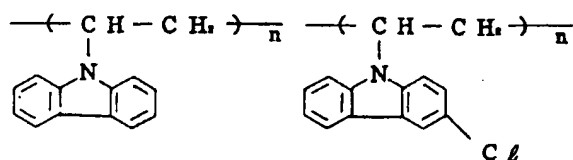
(XI-10)



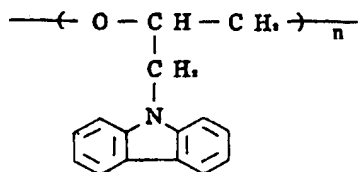
(XI-15)



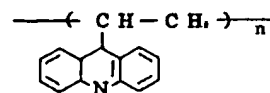
(XI-16)



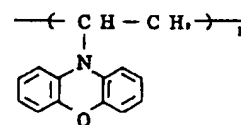
(XI-17)



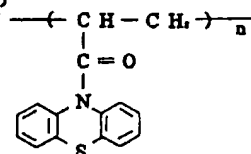
(XI-11)



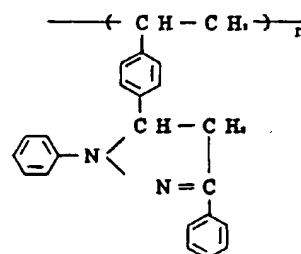
(XI-12)



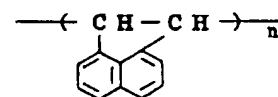
(XI-13)



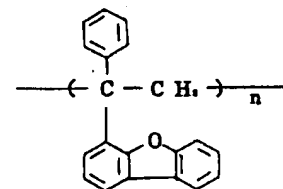
(XI-14)



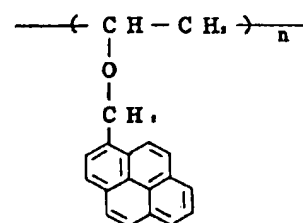
(XI-18)



(XI-19)



(XI-20)



上記した高分子有機半導体のうちポリ-N-ビニルカルbazol又はその誘導体が効果が大きく、好ましく用いられる。かかるポリ-N-ビニ



ルカルバゾール誘導体とは、その繰り返し単位における全部又は一部のカルバゾール環が種々の置換基、例えばアルキル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子によって置換されたものである。

また更に表面改質剤としてシリコンオイルを存在させてもよい。また耐久性向上剤としてアンモニウム化合物が含有されていてもよい。

前記保護層には、必要に応じて感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有せしめてもよい。

なお、上述の感光層を設けるべき導電性基体1は金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物若しくはアルミニウム、パラジウム、金等の金属より成る導電性薄膜を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により、紙、プラスチックフィルム等の基体に設けて成るものが用いられる。

次に、本発明の好ましい実施の態様について説明する。

第3図は本発明の方法を実施する記録装置の一

露光24は、第4図に示したようなレーザービームスキャナによるものが好ましい。

第4図のレーザービームスキャナの動作を次に述べる。

半導体レーザー41で発生されたレーザービームは、駆動モータ42により回転されるポリゴンミラー43により回転走査され、 $\theta$  レンズ44を経て反射鏡45により光路を曲げられて像担持体<sup>23</sup>の表面上に投射され輝線46を形成する。47はビーム走査開始を検出するためのインデックスセンサで、48、49は倒れ角補正用のシリンジカルレンズである。50a、50b、50cは反射鏡でビーム走査光路及びビーム検知の光路を形成する。

走査が開始されるとビームがインデックスセンサ47によって検知され、第4図の信号によるビームの変調が図示省略した変調部によって開始される。変調されたビームは、帯電器<sup>22</sup>又は<sup>22</sup>により予め様に帯電されている像担持体<sup>23</sup>上を走査する。レーザービーム51による主走査と像担持体<sup>23</sup>の回転による副走査によりドラム表面に第4図

例を示す構成概要図、第4図は像露光のためのレーザービームスキャナの概要構成図、第5図は現像器の一例を示す部分断面図、第6図乃至第8図は本発明の方法の実施フローチャートである。

第3図の装置において、23は上述した有機光導電性物質の感光層を有し、矢印方向に回転するドラム状の像担持体、22は像担持体23の表面を一様帯電する本帯電器、24は像露光、15は現像器である。20は像担持体23上にトナー像が形成された画像を記録体Pに転写し易くするために必要に応じて設けられる転写前露光ランプ、21は転写器、19は分離用コロナ放電器、12は記録体Pに転写されたトナー像を定着させる定着器である。13は除電ランプと除電用コロナ放電器の一方又は両者の組合せからなる除電器、14は像担持体23の画像を転写した後の表面の残留トナーを除去するためのクリーニングブレードやファープランを有するクリーニング装置である。この記録装置のように、ドラム状の像担持体23を用いるものにあっては、像

が形成されてゆく。

~~場合によっては、たとえば再生すべき画像情報が1頁内で色毎に像担持体の回転方向に順次配列されているような場合には、レーザービームスキャナ21、22は同一の装置を使ってもよい、この場合、ビームスプリッターのような適当な光学系を用いて像担持体の3倍所に像露光できるように配置すればよい。こうすることによって更に装置を小型化、低コスト化できる可能性がある。~~

また、像担持体がベルト状のように平面状態をとり得る記録装置にあっては、像露光をフラッシュ露光とすることもできる。現像器15としては第5図に示したような構造のものが好ましく用いられる。第5図において現像剤Dは磁気ロール62が矢印方向、スリーブ61が矢印G方向に回転することにより矢印方向に搬送される。現像剤Dは搬送途中で穂立規制ブレード63によりその厚さ $t$ が規制される。穂立規制ブレード63は弾性金属板製でスリーブ61の表面を押圧し、搬送される現像剤の厚さを制御する。現像剤溜り66内には現像剤

D<sub>e</sub>の攪拌が十分に行われるよう攪拌スクレーパー65が設けられており、現像剤溜り66内の現像剤D<sub>e</sub>が消費された時には、トナー供給ローラ68が回転することによりトナーホッパー67からトナー<sup>T</sup>が補給される。そして、スリーブ61に現像バイアス<sup>列</sup>を印加する<sup>g</sup>、直流電源69および保護抵抗70が直<sup>に</sup>に接続されている。また、スリーブ61と像担持体<sup>23</sup>とは間隙dを隔てて対向配列され、現像領域Eで現像剤が像担持体<sup>23</sup>に対し接触し<sup>も</sup>もdとなっている。

図は現像スリーブ61と磁石体62がそれぞれ矢印G、F方向に回転するものであることを示しているが、現像スリーブ61が固定であっても、磁石体62が固定であっても、あるいは現像スリーブ61と磁石体62が同方向に回転するようなものであってもよい。磁石体62を固定とする場合は、通常、像担持体<sup>23</sup>に対向する磁極の磁束密度を他の磁極の磁束密度よりも大きくするために、磁化を強くしたり、そこに同極あるいは異極の2個の磁極を近接させて設けたりすることが行われる。

静電像部の電位が略0となる像露光を行い、得られた静電像を現像器15(トナーT)によって現像する。

#### ホ. 実施例

以下、本発明を実施例について更に詳細に説明するが、これにより本発明は限定されるものではなく、種々の変形した他の実施例も勿論含むものである。

#### <フタロシアニン系化合物の合成>

まず、実施例に先立って第7図ないし第8図に示す特性をもつ無金属フタロシアニン化合物Aの合成例及び $\pi$ 型無金属フタロシアニン化合物の合成例を示す。

##### (合成例1)

リチウムフタロシアニン50gを0℃において十分攪拌した濃硫酸の600mlに加える。次いでその混合物はこの温度において2時間攪拌される。次いでできた溶液は粗い焼結されたガラス濾斗を通して濾過されて、4リットルの氷と水の中へ攪拌しながら徐々に注入される。数時間放置した後、

上記した装置において、本発明に基いて、静電像の $|V_H|$ が500～900Vとなるように帯電せしめ、かつ反転現像時の $|V_H| - |V_{DC}| = 0 \sim 200V$ とする。但し、 $V_{DC}$ は像担持体19に対向する現像剤搬送担体としてのスリーブ61に印加する直流バイアス電圧である。

以上のような記録装置によって、第6図に示したような本発明の方法を実施することができる。

第6図は、像露光部が背景部よりも低電位の静電像となる静電像形成法によって静電像が形成され、現像が静電像に背景部電位と同極性に帯電するトナーが付着することによって行われる、本発明の反転現像の例を示している。

第3図の記録装置を用いた場合の第6図の例について説明する。

最初に、除電器13で除電され、クリーニング装置14でクリーニングされて、電位が0となっている初期状態の像担持体23の表面に、帯電器22によって一様に帯電を施し、その帯電面に第4図のレーザービームスキャナによる像露光24を投影して

その混合物は濾過され、得られた塊りは中性になるまで水で洗浄される。ついでその塊りは最終的にメタノールで数回洗浄されかつ空気中で乾燥させられる。この乾燥された粉末は24時間連続抽出装置中でアセトンによって抽出されかつ空気中で乾燥させられて青い粉末となる。

上記においてリチウムに対して塩の残渣を保証するために析出は反復される。このようにして30.5gの青い粉末が得られた。この得られたものは、そのX線回折図形がすでに出版されている資料に記載されている $\alpha$ 型フタロシアニン化合物のX線回折図形と一致していた。

このようにして得られた金属を含まない $\alpha$ 型フタロシアニン化合物30gを直径13/16インチのボールで半分満たされた内容積900mlの磁製ボールミル中に仕込み、約80rpmで164時間ミリングした。その後テトラヒドロフラン、1,2-ジクロロエタン等の有機溶剤200mlをボールミル中に加え、24時間再度ミリングした。このミリングした後の分散液について有機溶剤の除去及び乾燥を行

ない、無金属フタロシアニン化合物A 28.2 gを得た。

(合成例2)

$\alpha$ 型無金属フタロシアニン化合物(ICI製モノライトファーストブルGS)を加熱したジメチルホルムアルデヒドにより3回抽出して精製した。この操作により精製物は $\beta$ 型に転移した。次にこの $\beta$ 型無金属フタロシアニン化合物の1部分を濃硫酸に溶解し、この溶液を氷水中に注いで再沈殿させることにより、 $\alpha$ 型に転移させた。この再沈殿物をアンモニア水、メタノール等で洗浄後10℃で乾燥した。次に上記により精製した $\alpha$ 型無金属フタロシアニン化合物を磨砕助剤及び分散剤とともにサンドミルに入れ、温度100±20℃で15〜25時間混練した。この操作により結晶形が $\tau$ 型に転移したのを確認後、容器より取り出し、水及びメタノール等で磨砕助剤及び分散剤を十分除去した後乾燥して鮮明な青味を帯びた $\tau$ 型無金属フタロシアニンの青色結晶を得た。

発生層を形成した。

さらに、所定のキャリア輸送物質11.25 gと所定のバインダー樹脂15 gとを1,2-ジクロロエタン100 mlに溶解し、得られた溶液を前記キャリア発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、温度90℃で1時間乾燥してキャリア輸送層を形成した。

ここで、感光体G、Hにおいてはキャリア発生層中にキャリア輸送物質が添加されている。また各感光体において、キャリア輸送層形成時に塗布液中のキャリア輸送物質がキャリア発生層中へと拡散せしめられており、これによりキャリア発生層中にキャリア輸送物質が含有せしめられている(但し、感光体dについては、そうした拡散もなく、キャリア発生層中にキャリア輸送物質が含有されていない)。

以上のようにして、共通の製造手順により、それぞれ別個の構成及び処方を有する各感光体A〜L及びa〜kが製造された。

<感光体の製造>

まず、下記のようにして実施例の感光体A〜L及び比較例の感光体a〜kを製造した。即ち、各感光体の製造手順は共通である。

下記の所定のキャリア発生物質20 gを磁製ボールにて40 rpmで18時間粉碎した後、所定量のポリカーボネート樹脂「バンライトL-1250」(帝人化成社製)を1,2-ジクロロエタン1000 mlに溶解させた溶液を加えて更に24時間分散させ、所定のP/B比(キャリア発生物質のバインダー物質に対する含有量比(キャリア発生物質/バインダー物質))を言う。以下同じ。)を有するCGL(キャリア発生層)用塗布液を調製した。

但し実施例の感光体G、Hについては、CGL用塗布液に下記構造式[IV]のCTM(キャリア輸送物質)10 gを添加した。

つぎに、アルミニウムを蒸着した厚さ約75  $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートより成る導電性支持体上に、前記CGL用塗布液をドクターブレードを用いて塗布し、所定の膜厚を有するキャリア

即ち、各感光体において、キャリア発生層中の樹脂の含有量、P/B比、膜厚、キャリア発生物質、キャリア輸送層に使用されるキャリア輸送物質、バインダー物質及び感光層の膜厚については、それぞれ互いに变化させられている。

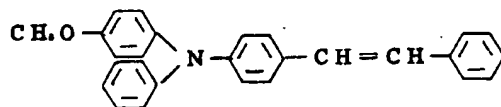
各感光体の構成及び処方については、下記表-2に示してある。

(以下余白、次頁に続く)

表 - 2

	感光体	キャリア発生層				キャリア輸送層		感光層
		樹脂の含有量 (g)	P/B 比	膜厚 (μm)	キャリア発生物質	キャリア輸送物質	バインダー物質	
実施例	I	100	1/5	6	[I]	[III]	下記[Y]	21
	J	"	"	7	"	"	"	22
	K	"	"	11	"	"	"	24
	L	"	"	16	"	"	"	27
	G	160	1/8	9	"	[IV]	"	19
	H	"	"	17	"	"	"	27
	D	60	1/3	2	[I']	"	下記[Z]	26
	E	"	"	6	"	"	"	23
	F	"	"	13	"	"	"	20
	A	40	1/2	1	"	[III]	"	25
	B	"	"	7	"	"	"	22
	C	"	"	1.2	"	"	"	21
比較例	i	"	1/2	0.5	[I]	"	"	23
	h	20	1/1	0.6	"	"	"	22
	g	"	"	1.3	"	"	"	20
	f	"	"	3	"	"	"	25
	e	10	2/1	8	"	"	下記[Y]	22
	a	100	1/5	0.5	"	"	"	23
	b	40	1/2	0.8	"	"	下記[Z]	26
	c	"	2/3	7	"	"	"	24
	d	"	1/2	"	"	"	"	25
	j	100	1/5	5	[II]	"	下記[Y]	19
	k	"	"	10	"	"	"	22

[IV]:



バインダー物質[Y]:

ポリカーボネート樹脂「バンライト K-1300」  
(帝人化成社製)

バインダー物質[Z]:

アクリル樹脂「ダイナール BR-85」  
(三菱レーヨン社製)

## 実施例1及び比較例1

本発明に係わる感光体 A~L 及び比較用の感光体 a~k の計 21 種の感光体のそれぞれを「KONICA LP 3005」(小西六写真工業社製)(LD 搭載のプリンター)改造機に搭載し V<sub>B</sub> が -600 ± 10 (V) になるようにグリッド電圧を調節し、現像バイアス -480 (V) で反転現像し、複写画像の白地部分の黒ボチと黒地部分(原面の白地部分に対応する部分)の画像濃度 D<sub>max</sub> とモアレとを評価した。

\*キャリア発生層中にキャリア輸送物質なし。

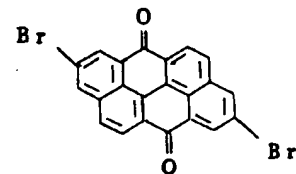
キャリア発生層のバインダーはポリビニルブチラール(キャリア輸送層用の溶剤に溶けない)、その溶剤はテトラヒドロフラン。

キャリア発生物質

[I]: 前記無金属フタロシアニン化合物 A

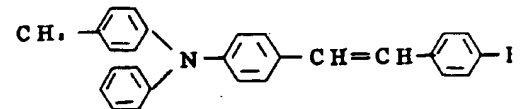
[I']: 前記π型無金属フタロシアニン

[II]:



キャリア輸送物質

[III]:



なお、黒ボチの評価は、画像解析装置「オムニコン 3000 形」(島津製作所社製)を用いて黒ボチの粒径と個数を測定し、φ(径) 0.05 mm 以上の黒ボチが 1 cd 当たり何個あるかにより判定した。

黒ボチ評価の判定基準は、表-3 に示す通りである。

表 - 3

φ 0.05 mm 以上の黒ボチ	黒ボチ判定
0 個/cd	◎
1~3 個/cd	○
4~10 個/cd	△
11 個/cd 以上	×

なお、黒ボチ判定の結果が◎、○、△であれば実用になるが、×である場合は実用に適さない。また、D<sub>max</sub> は 1.3 以上を○とし、1.3 以下を×とした。モアレについては、○はモアレのないことを表し、×はモアレの発生を表す。

各感光体における黒ボチ評価の結果、D<sub>max</sub> 及びモアレの有無を下記表-4 に示す。

表 - 4

	感光体	P/B 比	CGLの膜厚 (μm)	感光層の膜厚 (μm)	キャリア発生物質構造式	黒ボチ評価	Dmax	モアレ
実施例 1	I	1/5	6	21	[I]	○	○	○
	J	′	7	22	′	◎	○	○
	K	′	11	24	′	◎	○	○
	L	′	16	27	′	◎	○	○
	G	1/8	9	19	′	◎	○	○
	H	′	17	27	′	◎	○	○
	D	1/3	2	26	[I′]	○	○	○
	E	′	6	23	[I′]	◎	○	○
	F	′	13	20	[I′]	◎	○	○
	A	1/2	1	25	[I′]	△	○	○
	B	′	7	22	[I′]	○	○	○
	C	′	1.2	21	[I′]	△	○	○
比較例 1	i	1/2	0.5	23	[I]	×	○	×
	h	1/1	0.6	22	′	×	○	×
	g	′	1.3	20	′	×	○	○
	f	′	3	25	′	×	○	○
	e	2/1	8	22	′	×	○	○
	a	1/5	0.5	23	′	△	×	×
	b	1/2	0.8	26	′	×	×	×
	c	2/3	7	24	′	△	×	○
	d	1/2	′	25	′	△	×	○
	j	1/5	5	19	[II]	△	LDK 感度なし	
	k	1/5	10	22	′	△		

\*キャリア発生物質にキャリア輸送物質含有せず。

以上のように、本発明に基き感光体 A～L を使用した場合は P/B 比  $\leq 1/2$ 、CGL 厚  $\geq 1 \mu\text{m}$ 、かつキャリア発生物質がフタロシアニン系化合物であるから、いずれも黒ボチが少なく、モアレも生ぜず、 $D_{\text{max}} \geq 1.3$  で感光体特性も良好であった。

これに反し、比較例の感光体 b、j は共に P/B 比  $= 1/2$  であるにもかかわらず、CGL の膜厚が小さ過ぎることから黒ボチが多く、モアレを生ずる。感光体 e～h は P/B 比  $> 1/2$  であるため、CGL の膜厚の大小にかかわらず、すべて黒ボチが多くなっている。感光体 a では P/B 比  $= 1/5$  であって黒ボチは少ないが、CGL の膜厚が小さ過ぎることからモアレを生じ、かつ CGL 中のキャリア発生物質の絶対量が不足し、従って |VL| が大きくなり、 $D_{\text{max}}$  が小さくなっており、感光体特性が不良である。即ち、VL は最大露光部の電位、原面の白地部分に対応する部分の電位であり、|VL| が大きくなることは電子写真感光体の感度低下を意味し、これによって現

像性が悪化し、画像濃度が薄くなり、 $D_{\text{max}}$  が小さくなっているのである。感光体 c は P/B 比が  $1/2$  より大きいいため黒ボチが多く、また感光体 d は P/B 比及び CGL 膜厚は十分でも CGL 中にキャリア輸送物質を含まないため感度が悪くなり、濃度が不十分である。感光体 j、k は半導体レーザーに感度をもたない。

#### 実施例 2 及び比較例 2

下記表 - 5 に示す条件で、実施例 1 (又は比較例 1) と同様に反転現象を行ない、黒ボチ、画像濃度、キャリア付着及びカブリをみた。

(以下余白、次頁に続く)

表 - 5

	感光体	$V_H$ [ - V ]	$V_{DC}$ [ - V ]	$ V_H  -  V_{DC} $ [ V ]	黒 ボチ	画像 濃度	キャリア 付着	その他
実施 例 2	A	5000	5000	0	○	○	○	
	A	6000	5000	100	○	○	○	
	A	600	400	200	○	○	○	
	A	600	600	0	○	○	○	
	A	800	700	100	○	○	○	
	A	900	700	200	○	○	○	
比 較 例 2	A	450	400	50	○	×	○	
	A	600	300	300	○	×	×	
	A	600	350	250	○	×	×	
	A	600	650	- 50	—	○	○	全面カブリ
	A	800	500	300	○	○	×	
	A	800	850	- 50	—	○	○	全面カブリ
	A	950	900	50	○	×	○	
	A	1000	1000	0	○	×	○	
	h	500	400	100	×	×	○	
	h	600	600	0	×	○	○	
	h	900	800	100	×	×	○	
	h	900	700	200	×	×	○	
	h	> 1000	—	—	—	—	—	帯電せず

この結果から、次のことが明らかである。

感光体 A の場合：

$V_H < 500 \text{ V}$  では画像濃度不足。

$V_H - V_{DC} > 200 \text{ V}$  ではキャリア付着発生。

$V_H - V_{DC} < 0 \text{ V}$  では全面カブリ発生。

感光体 h の場合：

黒ボチが発生。

#### IV. 図面の簡単な説明

第1図～第8図は本発明の実施例を示すものであって、

第1図、第2図は本発明に使用する感光体の各例の断面図、

第3図は像形成装置の構成概要図、

第4図は像露光のためのレーザービームスキャナの構成概要図、

第5図は現像器の要部断面図、

第6図は像形成の過程を示すフローチャート、

第7図は無金属フタロシアニン化合物のX線回折スペクトル図、

第8図は無金属フタロシアニン化合物の近赤外

吸収スペクトル図

である。

第9図、第10図、第11図は、いずれも従来使用されている感光体の各例の断面図である。

なお、図面に示す符号において、

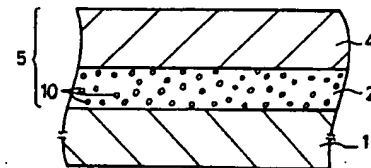
- 1.....導電性基体
- 2、6.....キャリア発生層 (CGL)
- 3.....下引き層
- 4.....キャリア輸送層 (CTL)
- 5、8.....感光層
- 10.....キャリア発生物質 (CGM)
- 12.....定着器
- 13.....除電器
- 14.....クリーニング装置
- 15.....現像器
- 19.....像担持体
- 20.....転写前露光ランプ
- 21.....転写器
- 22.....帯電器
- 41.....レーザー

- 43.....ミラースキャナ
- 44.....結像用f-θレンズ
- 48、49.....シリンドリカルレンズ
- 51.....レーザービーム
- 61.....現像スリーブ
- 62.....磁石体
- 63.....層厚規制ブレード
- 69.....バイアス電源
- 70.....保護抵抗

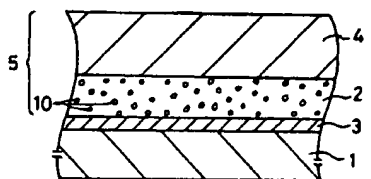
である。

代理人 弁理士 逢坂 宏

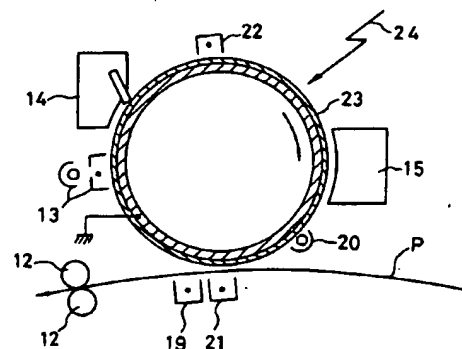
第 1 図



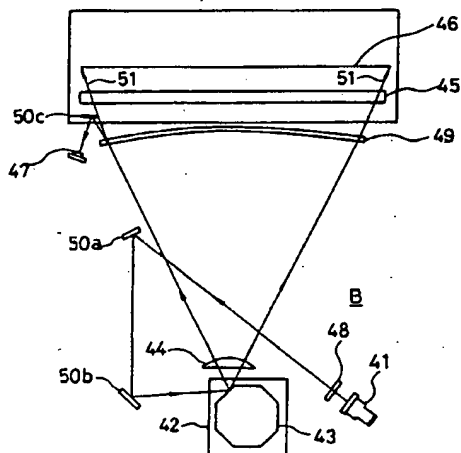
第 2 図



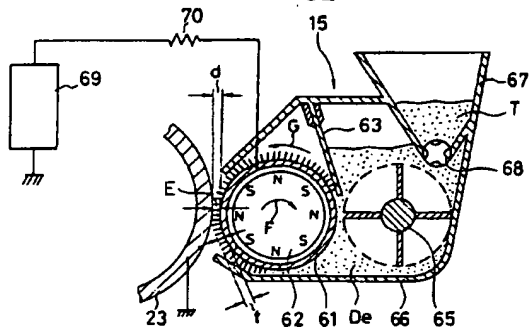
第 3 図



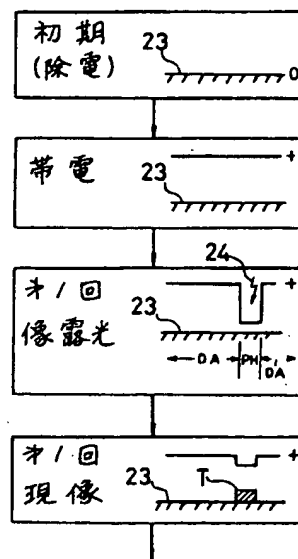
第 4 図



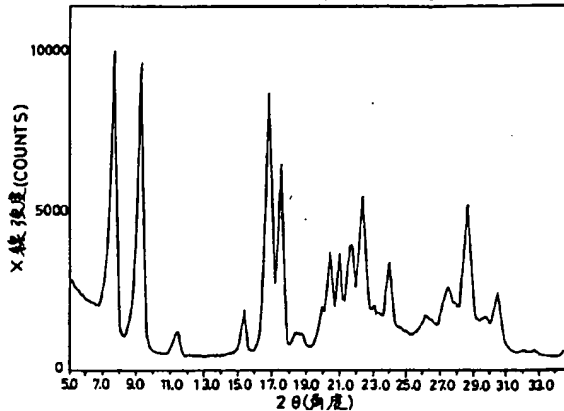
第 5 図



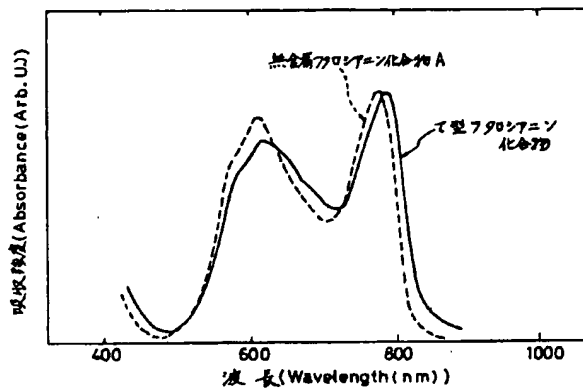
第 6 図



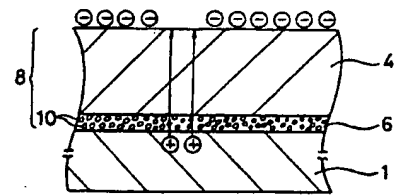
第 7 図 X線回折スペクトル図



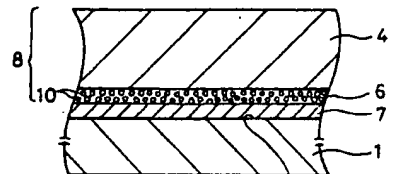
第 8 図 近赤外吸収スペクトル図



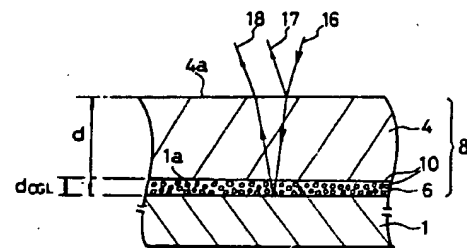
第 9 図



第 10 図



第 11 図 <sup>1a</sup>



## (自免) 手續補正書

昭和63年3月11日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

- ## 1. 事件の表示

昭和62年 特許願第222482号

- ## 2. 発明の名称

### 图像形成方法

- ### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) コニカ株式会社

- #### 4. 代理人

住 所 東京都立川市柴崎町2-4-11 FINEビル

0 4 2 5 - 2 4 - 5 4 1 1 (H)

氏 名 (7605) 弁理士 逢 坂



5. 補正命令の日付 自発

- ## 6. 補正により増加する発明の数

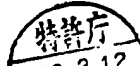
- ## 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の第 6 図

- ## 8. 補正の内容

- (1). 明細書第17頁下から5行目及び下から2行目、同第18頁4行目、同第19頁2行目の「 $d_{CGM}$ 」を「 $d_{CGL}$ 」と夫々訂正します。
- (2). 同第58頁4行目の「像担持体19」を「像担持体23」と訂正します。
- (3). 同第65頁の表-2中の最右欄2行目の「膜厚」  
「膜厚  
( $\mu m$ )」と訂正します。
- (4). 同第66頁7行目の「前訂」を「前記」と訂正します。
- (5). 同第73頁3行目の「 $V_M$ 」を「 $|V_M|$ 」と訂正します。
- (6). 同第73頁4行目及び5行目の「 $V_M - V_{oc}$ 」を「 $|V_M - V_{oc}|$ 」と夫々訂正します。
- (7). 図面の第6図を別紙の通りに訂正します。

- 以 上 -





第 6 図

